

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-313323

(P2002-313323A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	D 5 H 0 2 9
	4/58		5 H 0 5 0
	4/62		Z
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-115227(P2001-115227)

(22) 出願日 平成13年4月13日 (2001. 4. 13)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 蛭田 修

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極およびそれを用いたリチウム二次電池

## (57) 【要約】

【課題】 取扱い上の安全性が高いことに加え、比表面積の小さな炭素材料を用いた場合であっても、リチウムイオンの吸蔵・脱離が妨げられず、かつ電気抵抗の上昇することのない負極合材から形成されたリチウム二次電池用負極、および安価で安全性が高く、かつ放電容量が大きく、サイクル特性の良好なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 比表面積が  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の炭素材料からなる負極活物質と、合成ゴム系ラテックス型接着剤とセルロースエーテル系樹脂とからなる結着剤とを含んでなる負極合材を、負極合材中の結着剤の含有割合を炭素材料と結着剤との合計重量を100重量%とした場合の1重量%以上10重量%以下とし、結着剤中のセルロースエーテル系樹脂の配合割合を1重量%以上5重量%未満として作製し、負極をその負極合材から形成する。また、その負極を用いてリチウム二次電池を構成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 比表面積が  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の炭素材料からなる負極活物質と、

合成ゴム系ラテックス型接着剤とセルロースエーテル系樹脂とからなる結着剤と、

を含んでなる負極合材から形成されたリチウム二次電池用負極であって、

前記負極合材中の前記結着剤の含有割合は前記炭素材料と該結着剤との合計重量を 100 重量%とした場合の 1 重量%以上 10 重量%以下であり、

前記結着剤中の前記セルロースエーテル系樹脂の配合割合は 1 重量%以上 5 重量%未満であることを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項 2】 前記合成ゴム系ラテックス型接着剤は、スチレンブタジエンゴムラテックスである請求項 1 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 3】 前記セルロースエーテル系樹脂は、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩である請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項 4】 比表面積が  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  以下の炭素材料からなる負極活物質と、合成ゴム系ラテックス型接着剤とセルロースエーテル系樹脂とからなる結着剤とを含んでなる負極合材から形成された負極を備えて構成されるリチウム二次電池であって、

前記負極合材中の前記結着剤の含有割合は前記炭素材料と該結着剤との合計重量を 100 重量%とした場合の 1 重量%以上 10 重量%以下であり、

前記結着剤中の前記セルロースエーテル系樹脂の配合割合は 1 重量%以上 5 重量%未満であることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムの吸蔵・脱離現象を利用したリチウム二次電池を構成することのできる負極、およびそれを備えて構成するリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。

【0003】 一般に、リチウム二次電池の負極は、粉末状の炭素材料からなる負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶媒を加えてペースト状にした負極合材を、金属箔集電体の表面に塗布乾燥することにより形成される。そして、結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン等のフッ

素系樹脂が主として用いられ、負極活物質および結着剤を分散させる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤が主として用いられている。

【0004】 しかし、フッ素系樹脂からなる結着剤を使用した負極合材は、成膜性が悪く、負極活物質である炭素材料の粒子と粒子、および炭素粒子と金属箔集電体との密着性が良好ではなかった。そのため、結晶性の高い黒鉛質炭素材料を負極活物質として用いた場合であっても、負極における電気抵抗が大きいため、その負極を用いて構成したリチウム二次電池の放電容量は充分なものとはいえなかった。さらに、そのリチウム二次電池は、充放電を繰り返すと容量が低下する、いわゆるサイクル特性が良好ではないという問題も有していた。

【0005】 また、結着剤に用いられるフッ素系樹脂は、高温下で分解するため、過充電時等の高温下では、フッ素と脱離したリチウムとが激しく反応し、安全面においても問題があった。一方、環境保全への配慮や取扱い上の安全性、およびコストの低減等の観点から、溶媒に有機溶剤を使用することは好適とはいえず、溶媒を水性のものにすることが望まれている。

【0006】 上記問題を解消するための負極に関しては、例えば、特開平 2000-294230 号公報に、負極活物質として炭素材料を、結着剤としてアクリル系共重合体の水性エマルジョンとカルボキシメチルセルロースとの混合水和物を用い、これらを溶媒である水に分散させたペースト状の負極合材が示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、負極活物質として用いる粉末状の炭素材料は、その粒子表面に電解液と反応する活性点を有している。そのため、比表面積が大きいものは、炭素粒子表面における活性点が多くなり、電解液と反応し易い。つまり、充放電を繰り返したり、充電状態の高い状態で保存する場合には容量の低下を招き易くなる。このような理由から、負極活物質としては比表面積の比較的小さな炭素材料が用いられることが多い。

【0008】 上記開示されたペースト状の負極合材は、結着剤中のカルボキシメチルセルロースの配合割合が 5 ~ 30 重量%と多いものである。本発明者が追試したところ、例えば、負極活物質として比表面積の小さい炭素材料を用いて上記負極合材を作製し、その負極合材から形成した負極を用いて構成したリチウム二次電池は、放電容量が小さく、サイクル特性も充分とはいえなかった。

【0009】 本発明者は、この原因を、結着剤中のカルボキシメチルセルロースの配合割合が多いため、炭素粒子の表面にカルボキシメチルセルロースの被膜が過剰に形成されるからであると考えた。過剰に被膜が形成されると、リチウムイオンの移動が妨げられるだけでなく、炭素材料の電気絶縁性が大きくなるために負極にお

ける電気抵抗が大きくなる。

【0010】本発明は、上記実状を鑑みてなされたものであり、取扱い上の安全性が高いことに加え、比表面積の小さな炭素材料を用いた場合であっても、リチウムイオンの吸蔵・脱離が妨げられず、かつ電気抵抗の上昇することのない負極合材から形成された負極を提供することを課題とする。

【0011】また、その負極を用いてリチウム二次電池を構成することにより、安価で安全性が高いことに加え、放電容量が大きく、サイクル特性の良好なリチウム二次電池を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池用負極は、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料からなる負極活物質と、合成ゴム系ラテックス型接着剤とセルロースエーテル系樹脂とからなる結着剤とを含んでなる負極合材から形成されたリチウム二次電池用負極であって、前記負極合材中の前記結着剤の含有割合は前記炭素材料と該結着剤との合計重量を100重量%とした場合の1重量%以上10重量%以下であり、前記結着剤中の前記セルロースエーテル系樹脂の配合割合は1重量%以上5重量%未満であることを特徴とする。

【0013】本発明のリチウム二次電池用負極は、比表面積が比較的小さい炭素材料と、合成ゴム系ラテックス型接着剤とセルロースエーテル系樹脂とからなる結着剤とを含んでなる負極合材から形成するものであり、その負極合材において、結着剤の含有割合と結着剤中のセルロースエーテル系樹脂の配合割合とを適正化したものである。

【0014】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、以下の知見を得た。セルロースエーテル系樹脂は、炭素材料の粒子に吸着し、炭素粒子を負極合材中に分散させる役割を果たすとともに、炭素粒子間および炭素粒子と集電体との密着性に寄与するものである。つまり、セルロースエーテル系樹脂は炭素粒子に吸着して作用する。したがって、結着剤中のセルロースエーテル系樹脂の配合割合は、炭素材料の量、つまり負極合材中の炭素材料の含有割合、および炭素材料の比表面積を考慮して決定する必要があることを見出した。

【0015】ここで、負極合材中の結着剤の含有割合をある範囲とした場合を考える。（なお、負極合材において、結着剤の配合量は炭素材料の配合量を考慮して決定される。そのため、負極合材中の結着剤の含有割合をある範囲とするということは、負極合材中の炭素材料の含有割合をある範囲とした場合に相当する。）この場合、炭素材料の比表面積に着目すると、炭素材料の比表面積が小さいほど、結着剤中のセルロースエーテル系樹脂の配合量を少なくする必要がある。炭素材料の比表面積が小さい場合に、結着剤中のセルロースエーテル系樹脂の配合割合を大きくすると、多量のセルロースエーテル

系樹脂が炭素粒子の表面に吸着して過剰な被膜を形成してしまうからである。その結果、リチウムイオンの移動が妨げられるだけではなく、炭素材料の電気絶縁性が大きくなるために負極における電気抵抗が大きくなるからである。

【0016】本発明のリチウム二次電池用負極は、負極を形成する負極合材における結着剤中のセルロースエーテル系樹脂の配合割合を極めて小さくすることで、負極活物質として比表面積の小さな炭素材料を用いた場合であっても、リチウムイオンの吸蔵・脱離が妨げられず、かつ、電気抵抗の上昇することのない負極となる。

【0017】また、本発明のリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池用負極を備えて構成するものである。上記負極を用いて構成することにより、本発明のリチウム二次電池は、安全性が高いことに加え、放電容量が大きく、かつ、充放電を繰り返しても容量低下の少ない、いわゆるサイクル特性の良好なリチウム二次電池となる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明のリチウム二次電池用負極について、その構成および形成方法を説明し、さらにその負極を用いて構成した本発明のリチウム二次電池について説明する。

〈負極の構成および形成方法〉本発明のリチウム二次電池用負極は、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料からなる負極活物質と、合成ゴム系ラテックス型接着剤とセルロースエーテル系樹脂とからなる結着剤とを含んでなる負極合材から形成される。

【0019】負極活物質には、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料を用いる。炭素材料は特に制限するものではなく、例えば、天然黒鉛、球状あるいは繊維状の人造黒鉛、コークス等の易黒鉛化性炭素、フェノール樹脂焼成体等の難黒鉛化性炭素等を用いることができる。なお、これらの1種を単独であるいは2種以上を混合して用いてもよい。

【0020】ここで、人造黒鉛は、例えば、易黒鉛化性炭素を $2800^\circ\text{C}$ 以上の高温で熱処理して製造することができる。この場合の原料となる易黒鉛化性炭素には、コークス、ピッチ類を $400^\circ\text{C}$ 前後で加熱する過程で得られる光学異方性の小球体（メソカーボンマイクロビーズ：MCMB）等がある。

【0021】人造黒鉛を使用する場合、上記メソカーボンマイクロビーズを黒鉛化した黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ（黒鉛化MCMB）を用いることが望ましい。この黒鉛化MCMBは、球状形態をしていることが特徴であり、比表面積が小さく電解液の分解を最小限に抑え、かつ充填密度の向上に寄与することができる。したがって、黒鉛化MCMBを負極活物質として用いれば、保存特性が良好で、エネルギー密度のより高い二次電池が構成できる。また、結晶子がラメラ状に配列し、

結晶子端面が粒子表面に露出しているため、黒鉛化MCMBを負極活物質に用いれば、充放電時のリチウムの吸蔵・脱離がスムーズで、出力特性にも優れた電池を構成できる。

【0022】また、炭素材料の比表面積は、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とする。炭素材料は、その粒子表面に電解液と反応する活性点を有している。そのため、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ を超えるものは、炭素粒子表面における活性点が多くなり、電解液と反応し易くなることから、充放電を繰り返したり、充電状態の高い状態で保存する場合に容量が低下するからである。

【0023】なお、炭素材料の比表面積は、窒素吸着法で測定した値を採用する。これは、予め脱気した炭素材料の質量を測定し、その脱気した炭素材料を液体窒素に浸漬して、平衡時における炭素材料粒子表面に吸着した窒素量を測定し、その吸着量から比表面積を算出するのである。

【0024】結着剤は、合成ゴム系ラテックス型接着剤とセルロースエーテル系樹脂とからなる。ここで、合成ゴム系ラテックス型接着剤は、スチレンブタジエンゴムラテックス、ニトリルブタジエンゴムラテックス、メチルメタクリレートブタジエンゴムラテックス、クロロブレンゴムラテックス、カルボキシ変性スチレンブタジエンゴムラテックスのいずれか1種以上を用いることができる。なかでも、負極合材と集電体との密着性、および電解液に対する耐性を考慮すると、スチレンブタジエンゴムラテックスを用いるのが望ましい。

【0025】また、セルロースエーテル系樹脂は、付加する官能基によって種々のものを用いることができ、例えば、セルロースエーテルのナトリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。これらの塩のいずれか1種以上を用いればよい。セルロースエーテルとしては、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、トリエチルセルロース、シアノエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、アミノエチルセルロース、およびオキシエチルセルロース等のグループから選ばれる1種または2種以上を用いることができる。特に、溶媒である水との親和性が高く、かつ負極活物質との親和性も良好であるという理由から、カルボキシメチルセルロースを用いるのが望ましい。さらに、塗工後に電極内に塩の陽イオンが残存しないという理由から、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩を用いることが望ましい。

【0026】負極合材中の結着剤の含有割合は、炭素材料と結着剤との合計重量を100重量%とした場合の1重量%以上10重量%以下とする。結着剤の含有割合が1重量%未満の場合には、結着剤としての機能を充分に果たすことができず、炭素粒子間および炭素粒子と集電体との密着性が悪くなり、負極を形成した場合に電気抵抗が大きくなってしまふ。反対に、結着剤の含有割合が

10重量%を超えると、結着剤を構成する合成ゴム系ラテックス型接着剤およびセルロースエーテル系樹脂は導電性の低い材料であるため、同様に電気抵抗が大きくなる。特に、炭素粒子と集電体との密着性を考慮した場合には、結着剤の含有割合は、炭素材料と結着剤との合計重量を100重量%とした場合の2重量%以上とすることがより望ましく、また、形成した負極の電気抵抗を考慮した場合には、8重量%以下とすることがより望ましい。

【0027】また、結着剤中のセルロースエーテル系樹脂の配合割合は、1重量%以上5重量%未満とする。セルロースエーテル系樹脂の含有割合が1重量%未満の場合には、セルロースエーテル系樹脂が炭素粒子の表面に均一に吸着せず、炭素粒子間および炭素粒子と集電体との密着性が悪くなり、負極を形成した場合に電気抵抗が大きくなってしまふ。反対に、セルロースエーテル系樹脂の含有割合が5重量%以上であると、多量のセルロースエーテル系樹脂が炭素粒子の表面に吸着して、過剰な被膜を形成する。その結果、リチウムイオンの移動が妨げられ、さらには、炭素材料の電気絶縁性が大きくなるために、負極を構成した場合、同様に電気抵抗が大きくなってしまふ。なお、特に、炭素粒子間の密着性を考慮した場合には、セルロースエーテル系樹脂の配合割合は2重量%以上とすることがより望ましく、また、炭素粒子表面の過剰な被膜形成をより抑制することを考慮した場合には、4重量%以下とすることがより望ましい。

【0028】本発明のリチウム二次電池用負極負極は、上述した負極活物質と結着剤とを含んでなる負極合材から形成されるものであり、その形成方法等は、特に限定するものではない。負極活物質に結着剤を混合し、溶剤として水を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成することができる。

【0029】溶剤として加える水の配合割合は、特に制限するものではない。水の配合割合により、ペースト状の負極合材の粘度を調整することができるため、集電体表面への塗布方法によってその割合を適宜調整すればよい。なお、塗布、乾燥方法も、特に制限するものではない。塗布方法には、リバースロール、コンマバー、グラビア、エアナイフ等、種々のコーターヘッドを用いた方法を用いることができる。また、乾燥には、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機等、種々乾燥機をもちいることができ、そのまま放置して乾燥してもよい。

【0030】〈リチウム二次電池〉本発明のリチウム二次電池は、上記負極を除き、その構成を特に限定するものではなく、既に公知のリチウム二次電池の構成に従えばよい。本発明のリチウム二次電池では、一般のリチウム二次電池と同様、正極および負極、正極と負極の間に挟装されるセパレータ、非水電解液等を構成要素とす

る。なお、本発明のリチウム二次電池は、負極の構成において、例えば、結着剤を構成する合成ゴム系ラテックス型接着剤にスチレンブタジエンゴムラテックスを用いた態様や、セルロースエーテル系樹脂にカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩を用いた態様等、上述したより望ましい態様を取り入れて構成することができる。

【0031】上記負極に対向させる正極は、正極活物質に導電材および結着剤を混合し、必要に応じ適当な溶媒を加えて、ペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後プレスによって活物質密度を高めることによって形成することができる。

【0032】正極活物質としては、リチウムを吸蔵・脱離することができる化合物を用いれば、その種類を特に制限するものではない。例えば、4V級の二次電池を構成できるという観点から、Co、Ni等を主構成元素とするリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。なかでも、NiはCoより低価格であり、容量の大きな二次電池を構成できることから、基本組成を $\text{LiNiO}_2$ とする層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を用いることが望ましい。

【0033】正極に用いる導電材は、正極活物質層の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質の1種または2種以上を混合したものを用いることができる。結着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等のフッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0034】セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。なお、セパレータは、ある程度の電池温度が上昇した場合、軟化してその細孔が閉塞し、電池反応を停止させるいわゆるシャットダウン効果を十分に発揮するものであることが望ましい。

【0035】また非水電解液は、有機溶媒に電解質であるリチウム塩を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の混合溶媒を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を用いるこ

とができる。

【0036】なお、上記セパレータおよび非水電解液という構成に代えて、ポリエチレンオキシド等の高分子量ポリマーと $\text{LiClO}_4$ や $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用した高分子固体電解質を用いることもでき、また、上記非水電解液をポリアクリロニトリル等の固体高分子マトリクスにトラップさせたゲル電解質を用いることもできる。

【0037】以上のように構成される本発明のリチウム二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型等、種々のものとすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに挿設し、電池ケースを密閉して電池を完成することができる。

【0038】〈他の実施形態の許容〉以上、本発明のリチウム二次電池用負極およびそれを用いたリチウム二次電池の実施形態について説明したが、上述した実施形態は一実施形態にすぎず、本発明のリチウム二次電池用負極およびそれを用いたリチウム二次電池は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

#### 【0039】

【実施例】上記実施形態に基づいて、(1)結着剤中のセルロースエーテル系樹脂の配合割合、(2)負極合材中の結着剤の含有割合、(3)炭素材料の比表面積を変えて、負極合材を作製し、種々の負極を形成した。そして、それらの負極を用いてリチウム二次電池を作製し、初期放電容量およびサイクル特性を評価した。以下、順に説明する。

#### 【0040】〈負極の形成〉

##### (1)第1シリーズの負極

結着剤中のセルロースエーテル系樹脂の配合割合を変えて、種々の負極合材を作製し、それらの負極合材を用いて種々の負極を形成した。

【0041】負極活物質として比表面積が $1.29\text{m}^2/\text{g}$ の黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ(黒鉛化MCMB)を用いた。負極活物質となる黒鉛化MCMBの98重量部に、結着剤を2重量部混合し、溶剤として適量の水を添加し、固形分68重量%のペースト状の負極合材を調製した。結着剤には、合成ゴム系ラテックス型接着剤としてスチレンブタジエンゴムラテックスを、セルロースエーテル系樹脂としてカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩を用い、両者の配合割合を種々のものとした。そして、ペースト状の負極合材をコンマコーターを用いて厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔集電体の片面に塗布し、 $120^\circ\text{C}$ で5分間乾燥した。同様に、銅箔集電体のもう一方の面にもペースト状の負極合材を塗布、乾燥した。

その後、ロールプレスにて圧縮し、負極全体の厚さが100 $\mu$ mのシート状のものを作製した。なお、このシート状の負極は56mm $\times$ 500mmの大きさに裁断して用いた。作製した負極は#11~17と番号付けした。

#### 【0042】(2) 第2シリーズの負極

負極合材中の結着剤の含有割合を変えて、種々の負極合材を作製し、それらの負極合材を用いて種々の負極を形成した。黒鉛化MCMBに対する結着剤を配合量を種々のものとし、また、結着剤中のカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩の配合割合を3重量%と一定とした以外は、上記(1)における負極の形成と同様に形成した。作製した負極は#21~25と番号付けした。

#### 【0043】(3) 第3シリーズの負極

炭素材料の比表面積を変えて種々の負極合材を作製し、それらの負極合材を用いて種々の負極を形成した。負極活物質として比表面積が3.64m<sup>2</sup>/g、4.87m<sup>2</sup>/g、5.21m<sup>2</sup>/gである3種類の黒鉛化メソカーボンマイクロビーズを用いた。そして、負極活物質となる黒鉛化MCMBの97重量部に、結着剤を3重量部混合し、結着剤中のカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩の配合割合を3重量%と一定とした以外は、上記(1)における負極の形成と同様に形成した。作製した負極は#31~33と番号付けした。

【0044】〈リチウム二次電池の作製〉上記形成した各負極を用いて、リチウム二次電池を種々作製した。対向させる正極は、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物を用いた。正極活物質であるリチウムニッケル複合酸化物51重量部に、導電材としてアセチレンブラックを6重量部混合し、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドンに40重量部添加して、ペースト状の正極合材を調製し、次いで、このペースト状の正極合材を厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、乾燥させ、その後ロールプレスにて圧縮し、全体の厚さが100 $\mu$ mのシート状のものを作製した。このシート状の正極は54mm $\times$ 450mmの大きさに裁断して用いた。

【0045】上記正極および各負極を、それらの間に厚

さ20 $\mu$ m、幅58mmのポリエチレン製セパレータを挟んで捲回し、ロール状の電極体を形成した。そして、その電極体を18650型円筒形電池ケース(外径18mm $\phi$ 、長さ65mm)に挿設し、非水電解液を注入し、その電池ケースを密閉して円筒型リチウム二次電池を作製した。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で1:1に混合した混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度で溶解したものをを用いた。

10 【0046】上記各シリーズの#11~17、#21~25、#31~33の負極を用いたリチウム二次電池を、それぞれ各シリーズの#11~17、#21~25、#31~33のリチウム二次電池とした。

【0047】〈初期放電容量の測定〉作製した#11~17、#21~25、#31~33のリチウム二次電池を用いて初期放電容量を測定した。温度20℃下にて、電流密度0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で4.1Vまで充電した後、電流密度0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で3.0Vまで放電を行った。この時の放電容量を、各二次電池の初期放電容量とした。

20 【0048】〈充放電サイクル試験〉初期放電容量を測定した各リチウム二次電池を、さらに充放電を繰り返すことにより、充放電サイクル試験を行った。なお、2回目以降の充放電は、温度60℃下で行い、充放電を合計100サイクル繰り返した。そして、100サイクル後の各二次電池の放電容量を測定し、式[100サイクル後の放電容量/初期放電容量 $\times$ 100]から容量維持率(%)を算出した。

30 【0049】〈初期放電容量およびサイクル特性の評価〉以下、各リチウム二次電池の初期放電容量およびサイクル特性について、各シリーズごとに説明する。

【0050】(1) 第1シリーズのリチウム二次電池#11~17のリチウム二次電池の初期放電容量および容量維持率を表1に示す。

【0051】

【表1】

試料番号	負極活物質 黒鉛化MCMB (重量%)	結着剤		負極合材中の 結着剤含有割合 (重量%)	結着剤中の カルボキシメチルセル 含有割合(重量%)	電池特性	
		スチレン・タリエン ジメタックス(重量%)	カルボキシメチル セルロース(重量%)			初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
#11	98	1.99	0.01	2	0.5	1240	75
#12	98	1.98	0.02	2	1.0	1460	86
#13	98	1.96	0.04	2	2.0	1470	90
#14	98	1.94	0.06	2	3.0	1450	87
#15	98	1.92	0.08	2	4.0	1430	88
#16	98	1.90	0.10	2	5.0	1360	82
#17	98	1.88	0.12	2	6.0	1160	78

【0052】表1において、#11の二次電池は結着剤中のカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩の配合割合が0.5重量%と小さいため、初期放電容量、容量維持率ともに低い値となっている。これは、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩が炭素粒子の表面に均一に吸着せず、炭素粒子間および炭素粒子と集電体との密着性が悪くなり、負極における電気抵抗が大きくなったためであると考えられる。これに対して、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩の配合割合が1重量%以上5重量%未満である#12～15の二次電池は、初期放電容量、容量維持率ともに高い値となった。また、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩の配合割合が5重量%以上である#16、#17の二次電池では、初期放電容量、容量維持率ともに低い値となっている。これは、炭素粒子の表面に吸着するカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩が多いため、過剰な被膜を形成\*

\*した結果、充放電の際のリチウムイオンの移動が妨げられ、さらには、炭素材料の電気絶縁性が大きくなるために、負極における電気抵抗が大きくなったためであると考えられる。

【0053】したがって、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料を負極活物質として用い、負極合材中の結着剤の含有割合が1重量%以上10重量%以下の場合には、結着剤中のセルロースエーテル系樹脂の配合割合は、1重量%以上5重量%未満とすればよいことが確認できた。

【0054】(2) 第2シリーズのリチウム二次電池#21～25のリチウム二次電池の初期放電容量および容量維持率を表2に示す。

【0055】

【表2】

試料番号	負極活物質 黒鉛化MCMB (重量%)	結着剤		負極合材中の 結着剤含有割合 (重量%)	結着剤中の カルボキシメチルセル 含有割合(重量%)	電池特性	
		スチレン・タリエン ジメタックス(重量%)	カルボキシメチル セルロース(重量%)			初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
#21	99.2	0.776	0.024	0.8	3.0	1130	72
#22	99.0	0.97	0.03	1	3.0	1430	83
#23	99.5	4.85	0.15	5	3.0	1460	84
#24	90.0	9.70	0.30	10	3.0	1440	86
#25	89.0	10.67	0.38	11	3.0	1220	74

【0056】表2において、#21の二次電池は負極合材中の結着剤の含有割合が0.8重量%と小さいため、初期放電容量、容量維持率ともに低い値となっている。これは、結着剤量が少ないため、炭素粒子間および炭素

粒子と集電体との密着性が悪くなり、負極における電気抵抗が大きくなったためであると考えられる。これに対して、結着剤の含有割合が1重量%以上10重量%以下である#22～24の二次電池は、初期放電容量、容量



維持率ともに高い値となった。また、結着剤の含有割合が10重量%を超える#25の二次電池では、初期放電容量、容量維持率ともに低い値となっている。これは、結着剤を構成する導電性の低いスチレンブタジエンゴムラテックス、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩の量が増加したことから、負極における電気抵抗が大きくなったためであると考えられる。

【0057】したがって、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料を負極活物質として用い、結着剤中のセルロー\*

\*スエーテル系樹脂の配合割合が、1重量%以上5重量%未満の場合には、負極合材中の結着剤の含有割合は1重量%以上10重量%以下とすればよいことが確認できた。

【0058】(3)第3シリーズのリチウム二次電池#31~33のリチウム二次電池の初期放電容量および容量維持率を表3に示す。

【0059】

【表3】

試料番号	負極活物質 黒鉛化MCMB比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	負極合材中の 結着剤含有割合 (重量%)	結着剤中の カルボキシメチルセル 含有割合(重量%)	電池特性	
				初期放電容量 (mAh)	容量維持率 (%)
#31	3.64	3	3.0	1250	78
#32	4.87	3	3.0	1280	80
#33	5.21	3	3.0	1290	68

【0060】表3において、負極活物質の比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である#31、32の二次電池は、負極活物質の比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ を超える#33の二次電池と比較して、初期放電容量は略同等の値となった。しかし、容量維持率には差がみられ、#33の二次電池は#31、32の二次電池より容量維持率は低下した。これは、比表面積が大きい炭素材料は、炭素粒子表面における活性点が多いため、電解液との反応が進行したためであると考えられる。

【0061】したがって、負極合材中の結着剤の含有割合が1重量%以上10重量%以下であり、かつ、結着剤中のセルロースエーテル系樹脂の配合割合が1重量%以上5重量%未満の場合には、負極活物質として比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料を用いればよいことが確認できた。

【0062】以上、まとめると、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の炭素材料からなる負極活物質と、合成ゴム系ラテックス型接着剤とセルロースエーテル系樹脂とからなる結着剤とを含んでなる負極合材を、負極合材中の結着剤の含有割合を炭素材料と結着剤との合計重量を100重

量%とした場合の1重量%以上10重量%以下と、結着剤中のセルロースエーテル系樹脂の配合割合を1重量%以上5重量%未満となるように作製し、その負極合材から負極を形成してリチウム二次電池を構成すると、初期放電容量が大きく、かつ、高温下で充放電を繰り返しても容量低下の少ない高温サイクル特性の良好なリチウム二次電池となることが確認できた。

【0063】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池用負極は、負極を形成する負極合材における結着剤中のセルロースエーテル系樹脂の配合割合を極めて小さくしたものである。本発明のリチウム二次電池用負極は、負極活物質として比表面積の小さな炭素材料を用いた場合であっても、リチウムイオンの吸蔵・脱離が妨げられず、かつ、電気抵抗の上昇することのない負極となる。

【0064】また、本発明のリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池用負極を備えて構成することにより、安全性が高いことに加え、放電容量が大きく、かつ、充放電を繰り返しても容量低下の少ない、いわゆるサイクル特性の良好なリチウム二次電池となる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL06  
AL07 AM02 AM03 AM04 AM05  
AM07 DJ08 EJ12 HJ01 HJ07  
5H050 AA07 AA08 AA15 BA17 CA08  
CB07 CB08 DA03 DA11 EA23  
EA28 HA01 HA07

BEST AVAILABLE COPY